

FTS법으로 제작한 Ag/ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성

임유승¹ · 김상모¹ · 손인환³ · 이원재² · 최명규¹ · 김경환^{1*}

¹경원대학교 전기공학과, 성남 461-701

²경원대학교 전자공학과, 성남 461-701

³신성대학 디지털전기계열, 충남 343-861

(2008년 2월 20일 받음)

대향 타겟식 스퍼터링법 (Facing Targets Sputtering)을 이용하여 유리기관위에 증착한 Ag/ZnO 다층 박막의 특성을 연구하였다. Ag 박막의 높은 전도도와 투과율을 나타내는 공정조건을 찾기 위하여, 증착시간, 기관온도 변화에 따른 Ag박막의 특성을 살펴보았으며, ZnO 박막의 두께 변화에 따른 Ag/ZnO 다층박막의 특성을 살펴보았다. 10초간 증착한 Ag 박막은 연속된 막구조를 가지지 못하여, 30초간 증착된 막에 비해 전기적, 광학적 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. ZnO 박막의 AFM 측정 결과 박막의 거칠기(Rrms) 값의 변화에 따라 Ag/ZnO박막의 특성에 영향을 미쳤으며, 거칠지 않은 표면을 지닌 박막에서 Ag 박막 증착 시 좋은 특성을 나타냈다. 제작된 박막은 four point probe, UV/VIS spectrometer, AFM을 사용하여 전기적, 광학적, 구조적 특성을 조사하였다. 제작결과 Ag/ZnO 다층박막의 면저항은 9.25 [Ω /sq.]을 나타내었으며, 가시광영역에서 광투과율은 80%이상을 나타내었다.

주제어: ZnO, Ag, Facing targets sputtering, Multilayer

I. 서 론

투명 전도성 산화물(Transparent conductive oxide, TCO)은 태양전지, 광전자, 저반사 유리, 가스센서, 평판 디스플레이, 박막 트랜지스터 등의 광범위한 분야에 널리 응용되기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 현재 널리 쓰이고 있는 TCO 중 ITO는 이러한 응용분야에 가장 많이 사용되고 있다[1]. 최근, 고품질, 대면적의 FPD의 수요의 증가에 따라 좀 더 우수한 전극 재료가 최근 연구되고 있는데, 대표적으로 ITO층과 전기전도도가 우수한 금속층의 다층구조를 가지는 매우 낮은 저항의 멀티레이어가 연구되고 있다. 매우 낮은 저항 값을 실현하기 위해 삽입층으로 사용되고 있는 금속으로는 Ag, Cu, Au 등이 연구되고 있으며, 그 중 Ag층은 수 나노 두께로 증착 하면 높은 투과율과 전기전도 특성을 나타낸다. 또한 가시광 흡수가 적은 특징을 지니고 있어, 산화물 층과 더불어 멀티레이어 재료로 연구가 되고 있다[2, 3]. 또한 ITO에 대한 수급 불균형과 수소 플라즈마 분위기에서의 불안정성, 독성 등의 단점으로 인해 대체 재료에 대한 연구가 진행되고 있으며[4], 그중 ZnO는 대체 재료로써 가장 각광 받고 있다. 하지만 ZnO 자체는

ITO에 비해 전기전도성이 낮기 때문에 ZnO의 저저항 전극을 실현시키기는 데에 앞서 언급한 금속층을 삽입한 연구가 널리 진행되고 있다. 이러한 ZnO의 저저항 특성을 실현하기 위하여 본 연구에서는, 매우 얇은 Ag층의 증착 시간 변화와 제작 기관온도에 따른 전기적, 광학적, 표면학적 특성을 살펴보고, Ag/ZnO의 적층구조에서 ZnO의 박막 특성에 따른 Ag층의 특성변화를 연구하였다. 일반적으로 ZnO와 Ag을 증착하는 방법으로는 spray pyrolysis [5], 펄스레이저법[6], 화학기상증착법[7, 8], 졸겔법[9] 스퍼터링법 [10, 11] 등이 있다. 특히 스퍼터링법은 대면적 증착과 높은 균일도, 빠른 증착속도로 상업적으로 널리 쓰이고 있다. 우리는 이러한 스퍼터링법 중 기존의 스퍼터링법과는 다른 대향타겟식 스퍼터링(Facing Targets Sputtering)법을 이용하여 박막을 제작하였다. 대향타겟식 스퍼터링 장치는 두 개의 타겟이 서로 마주보고 있으며, 기관이 플라즈마와 이격되어있는 형태를 취하고 있다. 타겟 뒷면에는 마그네트를 장착하여 두 타겟사이에 구속자계를 형성한다. 플라즈마 형성시 플라즈마 내에 발생된 구속자계는 에너지를 가진 입자들을 플라즈마 내부에 구속하게 된다. 그러므로 대향타겟식 스퍼터링은 기관에 도달하는 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌에 의한 기관 손상 및 하부층의 손상을 최

* [전자우편] khkim@kyungwon.ac.kr

Table 1. Sputtering conditions

Deposition parameter	Conditions	
Targets	ZnO:Zn (5N)	Ag (5N)
D_{T-T} , D_{T-S}	100mm	
Substrate	Corning 2948 glass	
Working Gas	Ar : O ₂	Ar ambient
Background Pressure	1×10^{-6} Torr	1×10^{-6} Torr
Working gas Pressure	1×10^{-3} Torr	1×10^{-3} Torr
Input power	50W	20W - 80W
Substrate temperature	Room temperature	Room temperature, 100°C, 150°C, 200°C
Deposition time	-	10, 30, 50, 70 sec
Film thickness	20-110 nm	-

대한 억제할 수 있어 고품질의 박막 제작이 가능하다. 또한 구속된 입자들에 의해 높은 플라즈마 밀도를 유지하여 낮은 압력에서도 스퍼터링이 가능하며, 높은 증착율을 가질 수 있고 저온 증착에 있어 높은 품질의 박막을 제작할 수 있다[12, 13].

II. 실험

하부에 ZnO를 증착하고 그 위에 Ag를 코팅하여 Ag/ZnO 다층막을 실온에서 형성하였다. 박막 증착에 사용된 대향타겟식 스퍼터링 장치에는 ZnO의 저항을 낮추기 위해 ZnO타겟(99.999%, 5N)과 Zn타겟(99.999%, 5N)을 사용하였으며, Ag 증착을 위해서 두 개의 Ag타겟(99.999%, 5N)을 사

용하였다. 박막 증착을 실시하기 전 증류수와 IPA를 이용하여 각각 20분간 초음파 세척을 진행하였다. 다음 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 그림 1은 박막 증착에 사용된 FTS 장치의 모식도 이다. 상부에 마주보고 있는 두 개의 Ag 타겟을 장착하고, 하부에는 오른쪽에 ZnO 타겟을, 왼쪽에는 Zn 타겟을 chamber 내에 설치하여, 기판이 대기중에 노출 없이 진공상태가 유지되는 조건에서 ZnO 층과 Ag층의 고품질의 박막을 증착할 수 있는 구조로 구성하였다. 기판과 타겟, 타겟과 타겟사이 거리는 10cm 동일하게 이격 시켰으며, 박막 증착 전 압력을 로터리 펌프와 터보 분자 펌프를 이용하여 챔버내 압력을 2×10^{-6} Torr까지 낮추었다. 공정 압력은 1×10^{-3} Torr를 유지하여, ZnO 박막의 증착은 아르곤과 산소 가스의 적절한 비율로 제작하였고, Ag 박막은 순수 아르곤 가스 분위기에서 제작하였다. 아르곤과 산소 분압비는 0.02 (Ar : 10[sccm], O₂ : 0.2[sccm])로 고정하였으며, ZnO층은 20nm에서 110nm까지 변화시켰으며, Ag층은 증착시간과 기판온도를 변화시켜가며 증착 하였다. 자세한 스퍼터링 조건은 표 1에 나타내었다. 제작된 박막의 면저항을 측정하기 위하여 four point probe를 이용하였고, 박막의 표면형상 및 거칠기를 조사하기 위해서 AFM 장비를 사용하였다. 광학적 특성을 알아보기 위하여 UV/VIS 스펙트로메타를 이용하였다.

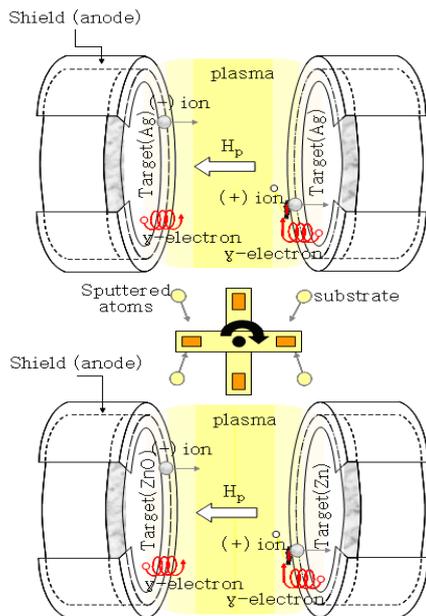


Fig 1. Schematic diagram of FTS system

III. 결과 및 고찰

TCO의 특성 향상을 위해 코팅한 Ag 박막을 가시광영역대에서 높은 투과율과 Bulk에 가까운 전기적 특성을 얻기 위해서는 homogeneous parallel-sided layer 구조를 가져야 하지만, 얇은 금속막 형태로 얻는 것이 매우 어렵다

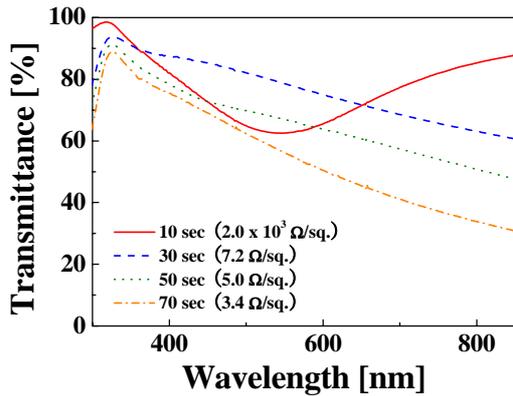


Fig 2. Transmittance and sheet resistance of as-deposited Ag thin films as a function of deposition time at room temperature

[14]. Ag 두께를 증가시켜 연속된 박막의 구조를 얻을 수 있지만, 순수한 메탈의 특성에서 보이는 빛의 흡수가 증가하여 가시광 영역에서 광투과율이 급격히 감소한다. 반면, 섬상구조로 존재하는 박막의 경우에는 빛의 산란 증가와 낮은 전기전도 특성을 나타낸다. 이와 같이 ZnO 박막의 광학적, 전기적 특성을 향상시키기 위한 코팅 층으로써 Ag 박막을 투명하고 전기전도도가 뛰어난 형태로 제작하기 위해서는 미세한 두께 조절, 증착온도와 같은 증착조건을 찾는 실험이 선행되어야 한다. 본 실험에서는 ZnO에 코팅될 Ag 박막의 최적조건을 알아보기로 증착시간 10초, 30초, 50초, 70초에 따른 전기적 특성을 알아보고, 증착시간에 따른 광투과율, 표면 형상을 조사하였다.

그림 2는 Ag 박막의 가시광영역에서의 광투과율과 면저항을 나타낸 그래프이다. 10초간 증착한 박막은 30초 증착한 박막보다 오히려 낮은 투과율을 나타내었으며, 면저항은 1.5×10^3 [$\Omega/\text{sq.}$] 값을 가지는 것으로 나타났다. Ag 박막은 섬상구조의 성장거동을 가지는데, 10초간 증착된 박막은 초기에 생성된 핵들이 서로 연결되지 못한 섬상구조를 지니기에 박막 표면에서 빛을 산란시켜 광투과율이 감

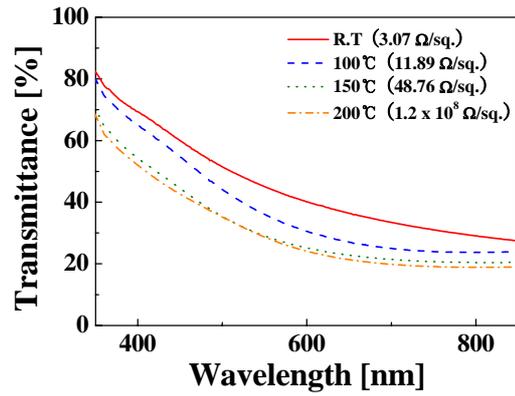


Fig 3. Transmittance and sheet resistance of as-deposited Ag thin films as a function of substrate temperature at the deposition time was 80 s

소하고, 면저항 또한 매우 높은 값을 가지는 것으로 판단된다[15]. 증착시간 30초부터는 면저항이 급격히 감소하고 투과율 또한 개선되는 것을 알 수 있었는데, 이는 기판 전체로 섬들이 결합한 연속된 박막을 성장한 것으로 사료된다. 다음으로, 기판온도의 변화에 따라 Ag 박막이 갖는 투과율과 면저항의 변화를 알아보기 위하여 기판 온도를 실온, 100°C, 150°C, 200°C 변화시키고, 80초간 동일하게 박막 증착을 실시하였다. 제작한 박막의 광투과율과 면저항 변화를 그림 3에 나타내었다. 기판온도를 증가할수록 Ag 박막은 높은 면저항과 낮은 광투과율을 나타내었다. 특히 200°C에서 증착한 Ag 박막은 면저항이 매우 높은 1.2×10^8 [$\Omega/\text{sq.}$] 값을 나타내었으며, 투과율은 약 30% 정도로 급격히 감소하였다. 이는 Ag 박막이 높은 기판온도에 의해 응집되는 결과를 가져옴으로써, 연속된 구조의 박막을 이루지 못한 섬상구조로 인해 면저항이 급격히 상승된 것으로 사료된다. 또한 기판온도를 증가시켜 제작한 Ag 박막은 표면 거칠기가 증가하고 광범위한 섬상구조들에 의해 빛의 산란이 발생하여 광투과율이 감소한 것으로 판단된다[16].

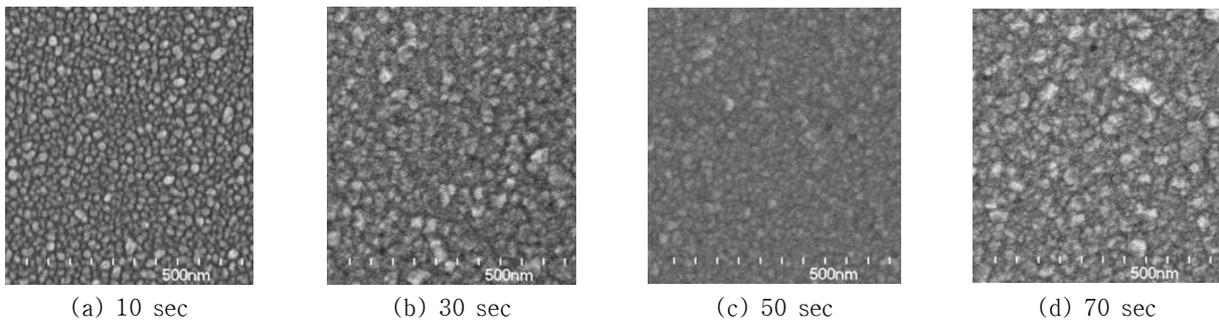


Fig 4. SEM images of as-deposited Ag thin films as a function of deposition time at room temperature

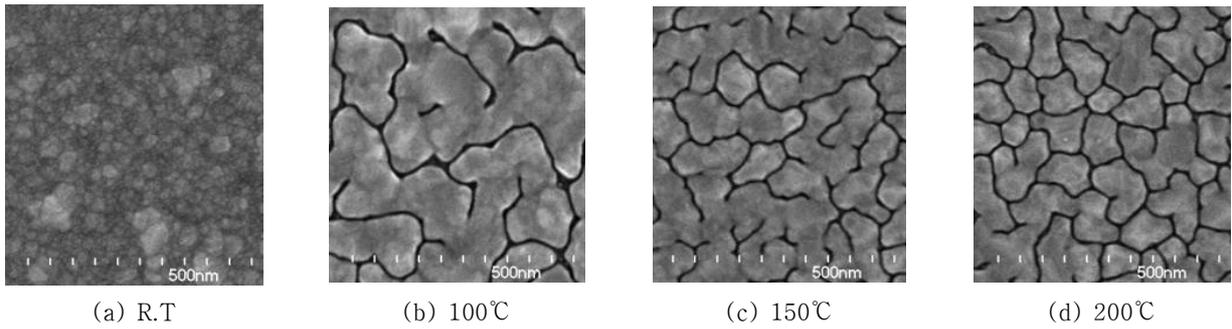


Fig 5. SEM images of as-deposited Ag thin films as a function of substrate temperature at the deposition time was 80 s

그림 4는 실온에서 시간 변화에 따라 제작한 Ag 박막의 SEM 사진이다. 10초간 증착한 Ag 박막의 표면 형상을 보면, 박막이 연속된 구조를 지니지 않고 섬상구조의 표면을 갖는 것을 알 수 있다. 반면, 30초, 50초, 70초 시간 동안 제작한 Ag 박막은 연속된 막 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 결과적으로 10초간 증착한 Ag 박막은 연속된 구조를 갖지 못하여 높은 면저항과 가시광영역에서 낮은 광투과율을 보이는 현상을 뒷받침해준다.

그림 5는 기판 온도 변화에 따라 80초간 증착한 Ag 박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 실온에서 증착한 Ag 박막은 연속된 막 구조를 보이는 것을 관찰할 수 있으며, 기판 온도가 증가함에 따라 막의 구조가 현저히 달라졌다. 기판 온도가 증가할수록 Ag 박막은 핵성장화가 점차 둔화되게 된다. 이는 기판 온도가 증가할수록 Ag의 응집이 더욱 커지

게 되므로, 그림과 같이 불규칙적인 섬상구조가 100°C에서 제작한 박막보다 200°C에서 제작한 박막이 더욱 많은 섬상 구조들을 지니게 된다. 결과적으로 기판 온도가 증가할수록 제작된 Ag 박막은 높은 면저항과 낮은 광투과율을 나타냈다. 매우 얇은 Ag 박막은 실험결과 상온에서 30초간 증착하였을 때, 80%이상의 광투과율과 면저항 8.99[Ω/sq.]을 가지는 가장 우수한 박막을 제작할 수 있었다. 이러한 Ag 박막이 ZnO 박막 위에 증착시에 유리기판에서와 같은 동일한 특성을 가지는 조건을 찾기 위하여, ZnO 박막의 두께 변화에 따른 Ag/ZnO의 다층 구조를 제작하였다. 유리기판과 달리 Ag 박막이 ZnO 표면 위에 증착될 경우 표면 거칠기에 따라서 막의 특성이 달라진다. 최적의 ZnO 박막의 두께를 결정하기 위하여 20, 50, 80, 110nm로 박막을 제작하고, 연속적으로 Ag 박막을 30초간 증착하였다. 그림 6과 7은 Ag/ZnO 박막의 ZnO 두께 변화에 따른 표면형상과 거칠기, 면저항을 나타낸 그림이다. ZnO 박막은 처음 20nm 두께로 증착시 Rrms 값은 1.843 nm를 나타내었으며, 50nm 증착시 가장 낮은 0.983 nm를 보였고, 이후로는 거

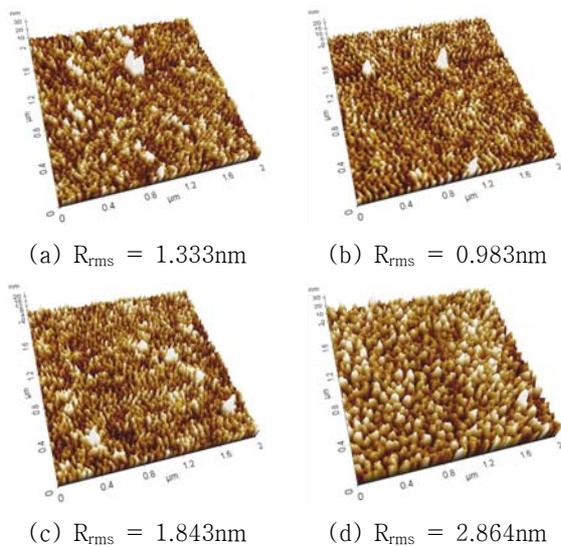


Fig 6. AFM images and surface roughness of as-deposited ZnO thin films as a function of film thickness at room temperature

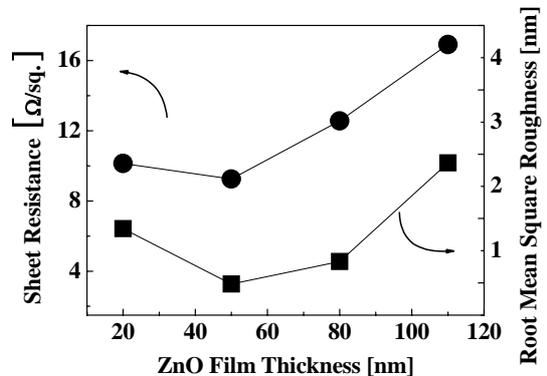


Fig 7. The dependence of the sheet resistance of as-deposited Ag/ZnO thin films as a function of ZnO film thickness at R.T

Table 2. Deposition parameters of Ag/ZnO multilayer structures

Structure	Temp. - °C -	T _{Ag} - sec -	D _{Ag} , D _{ZnO} - nm -	R _{sq} - Ω/Sq. -	Transmittance(%) - at 550nm -
Ag	R.T	10	2.5	1.5 x 10 ³	63
Ag	R.T	30	6.5	8.99	79
Ag	R.T	50	12.5	5.62	67
Ag	R.T	70	17.5	3.79	56
Ag	R.T	80	20	3.07	45
Ag	100	80	20	11.89	36
Ag	150	80	20	48.76	29
Ag	200	80	20	>1.2x10 ⁸	28
Ag/ZnO	R.T	30	D _{Ag} (6.5) , D _{ZnO} (20)	10.14	78
Ag/ZnO	R.T	30	D _{Ag} (6.5) , D _{ZnO} (50)	9.25	82
Ag/ZnO	R.T	30	D _{Ag} (6.5) , D _{ZnO} (80)	12.56	79
Ag/ZnO	R.T	30	D _{Ag} (6.5) , D _{ZnO} (110)	16.92	77
ZnO/Ag/ZnO	R.T	30	D _{ZnO} (50) , D _{Ag} (6.5) , D _{ZnO} (50)	5.7	81

칠기가 점차 증가하였다. 면저항은 거칠기가 가장 낮은 ZnO의 50nm 증착시에 제작한 Ag/ZnO가 가장 낮은 9.25 [Ω/sq.] 값을 나타낸 것으로 나타났다. ZnO 박막 위에 증착한 Ag 박막은 ZnO 표면 거칠기에 따라 전기적 특성이 매우 의존적인 것을 알 수 있었으며, ZnO 박막 증착시 부드러운 표면을 갖는 조건으로 박막을 제작하는 것이 Ag 박막을 최적의 상태로 제작할 수 있는 것을 알 수 있었다.

그림 8은 ZnO 두께 변화에 따라 제작한 Ag/ZnO 박막의 광투과율과 면저항을 나타낸 그림이다. 제작된 박막은 모두 평균 80%이상의 광투과율을 나타내었으며, 특히 ZnO를 50nm 두께로 제작한 후 Ag 박막을 증착한 박막이 가장 우수한 광투과율과 낮은 면저항을 나타내었다. 이는 제작된 박막의 낮은 거칠기로 인한 막 표면에서 빛의 산란이 적고, Ag 박막의 연속적인 막을 형성하는데 기여한 것에 대

한 결과로 사료된다. 또한 장파장영역으로 갈수록 ZnO 두께 변화에 따라 점차 ZnO 박막의 투과율과 유사한 형태를 확인할 수 있었다. Ag/ZnO 다층박막의 광학적 특성은 ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 Ag박막의 투과율 특성보다는 주로 ZnO박막의 광학적 특성에 의존적인 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 대향 타겟식 스퍼터법을 이용하여 Ag/ZnO 박막을 제작하였다. Ag/ZnO 박막을 제작하기 앞서, Ag 박막의 최적조건 확립을 위해 기판온도 변화 및 증착시간에 따른 전기적, 광학적 특성을 조사하였다. 또한 Ag 박막의 증착시 하부 레이어인 ZnO의 표면 거칠기에 따른 영향을 알아보고자 ZnO 박막을 두께 변화에 따른 거칠기 변화와 광투과율, 면저항을 조사하였다. Ag 박막은 10초 동안 증착시 삼상구조의 박막을 나타내었으며, 높은 면저항과 낮은 광투과율을 나타내었다. 또한 기판온도 변화에 따라서는 온도 증가시 핵성장율이 매우 낮아지며, Ag층의 응집으로 인해 매우 높은 면저항과 낮은 광투과율을 나타내었다. ZnO는 50nm 두께로 제작 시 가장 부드러운 표면을 나타내었으며, 이때 Ag층을 증착한 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었다. 우리는 박막 두께 50nm의 ZnO층과 Ag층의 30초간 증착 조건에서, 면저항 9.25 [Ω/sq.] 과 가시광영역에서 광투과율 80% 이상의 Ag/ZnO 박막을 제작할 수 있었다.

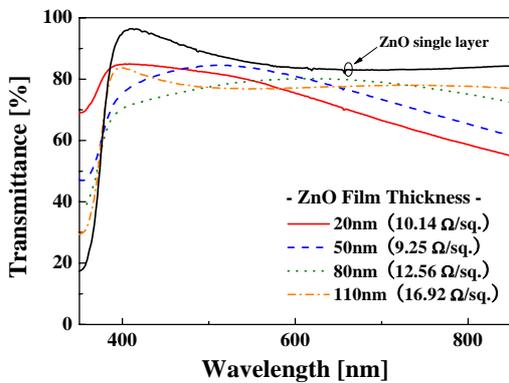


Fig 8. Transmittance of as-deposited Ag/ZnO thin films as a function of ZnO film thickness at R.T

참고문헌

- [1] S. H. Park, H. M. Kim, B. R. Rhee, E. Y. Ko and S. H. Shon, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 1429 (2001).
- [2] E. Bertran, C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, C. Person and I. Porqueras *Solid State Ionics*, Vol. **165**, Issues 1-4 139-148 (2003).
- [3] C. H. Yang, S. C. Lee, T. C. Lin and W. Y. Zhuang, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. **134**, Issue 1, 25 68-75 (2006).
- [4] B. S. Kim, E. K. Kim, H. I. Kang, K. I. Lee, T. Y. Lee and J. T. Song, *J. Korean. Vac. Soc.* **16**, 105-109 (2007).
- [5] A. Tiburcio-Silver, J.C. Joubert and M. Labeau, *J. Appl. Phys.* **76**, 1992 (1994).
- [6] S. Hayamizu, H. Tamaka and T. Kawai, *J. Appl. Phys.* **80**, 787 (1996).
- [7] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino and M. Konagai, *J. Appl. Phys.* **70**, 7119 (1991).
- [8] Y. Natsume, H. Sakata and T. Hirayama, *J. Appl. Phys.* **72**, 4203 (1992).
- [9] Y. Natsume and H. Sakata, *Thin Solid Films* **372**, 30 (2000).
- [10] K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* **81**, 7764 (1997).
- [11] S. Bose, S. Ray and A. K. Barua, *J. Phys. D: Appl.* **29**, 1873 (1996).
- [12] S. H. Kong and K. H. Kim, *J. Korean. Vac. Soc.* **16**, 343-347 (2007).
- [13] S. M. Kim, K. H. Kim and M. J. Keum, *J. Korean Phys. Soc.* **51**, 1023 (2007).
- [14] H. S. Park and D. E. Day, *Solar Energy Mat.* **13**, 351 (1986).
- [15] D. R. Sahu and J. L. Huang *Materials Science and Engineering B* **130**, 295-299 (2006).
- [16] K. H. Choia, J. Y. Kima, Y. S. Lee and H. J. Kim *Thin Solid Films* **341**, 152-155 (1999).

Electrical and optical properties of Ag/ZnO multilayer thin film by the FTS

Y. S. Rim¹, S. M. Kim¹, I. H. Son³, W. J. Lee², M. K. Choi¹, K. H. Kim^{1*}

¹*Department of Electrical engineering, Kyungwon University, Seongnam 461-701*

²*Department of Electronic engineering, Kyungwon University, Seongnam 461-701*

³*Department of Digital Electrical engineering, Shinsung College, Chungnam 343-861*

(Received February 20 2008)

We have studied the properties of Ag/undoped ZnO (ZnO) multilayer thin films deposited on glass substrate by the facing targets sputtering method. In an attempt to find out the optimum conditions of the Ag thin film, which would be coated on the ZnO thin film, we investigated the changes of sheet resistance, transmittance and surface morphology as a function of deposition times and the substrate temperature. The electrical and optical characteristics of Ag/ZnO multilayers were evaluated by a four-point probe, a UV/VIS spectrometer with a spectral range of 390-770 nm, a X-ray Diffractometer (XRD), an atomic force microscope (AFM) and a Field Emission Scanning Electron Microscope (SEM), respectively. We were able to prepare the Ag/ZnO multilayer thin film with sheet resistance of 9.25 Ω /Sq. and transmittance of over 80% at 550nm.

Keywords : ZnO, Facing targets sputtering, Multilayer

* [E-mail] khkim@kyungwon.ac.kr